Ueber die Einwirkung verschiedener Säurechloride und Säureester auf Acetylacetonamin und ähnlich konstruierte Verbindungen

---

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

Von

Helene Soenderop
aus Berlin

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 7. Februar 1916.

35

Referenten:
Prof. Dr. Fischer.
Prof. Dr. Gabriel.

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinem Vater

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	7
Experimenteller Teil	
Acetylacetonamin und	
1. Benzoylchlorid	26
2. Acetylchlorid	29
3. Zimmtsäurechlorid	30
4. Diazobenzolchlorid	33
5. Chlorkohlensäureaethylester	37
6. Oxalesterchlorid	45
7. Benzoylacetonamin und Oxalesterchlorid	49
8. Benzoacetodinitril und Oxalesterchlorid	52
9. Untersuchung des Kondensationsproduktes aus Benzoacetodinitril und Oxalester von Ernst von Meyer	59

Theoretischer Teil.

Bei der Einwirkung verschiedener Agenzien auf β-Aminocrotonsäureaethylester hat sich herausgestellt, daß die Reaktion einmal am Kohlenstoff, ein andermal am Stickstoff des Esters einsetzt, ohne daß für dies verschiedenartige Verhalten bisher eine Gesetzmäßigkeit aufgestellt werden konnte. Ein Stickstoffderivat, den N-Carboxaethyl-β-aminocrotonsäureaethylester von der Formel

$$CH_3 - C(NH - COO \cdot C_2H_5) = CH - COOC_2H_5$$

erhielt Meister[1] bei der Behandlung von β-Aminocrotonsäureaethylester mit chlorkohlensaurem Aethyl. Daß dieser Körper ein N-Derivat war, ergab sich daraus, daß die Substanz auch auf anderem Wege, nämlich bei der Kondensation von Urethan und Acetessigester, erhalten wurde. Benary[2] untersuchte die Reaktion zwischen dem Ester und Chloracetylchlorid. Hierbei wurde ein Kohlenstoffderivat, der C-α-Chloracetyl-β-aminocrotonsäureaethylester der Formel

$$CH_3 - C \cdot (NH_2) = C \cdot (CO \cdot CH_2Cl) - COOC_2H_5$$

gebildet. Hingegen erhielt Benary bei der Kondensation des Esters mit Acetyl- oder Benzoylchlorid je zwei isomere als α- und β-Verbindungen voneinander unterschiedene

1. A. 244, 241.
2. B. 42, 3912.

Stickstoffderivate. Er[3] erklärte sich das Vorhandensein dieser isomeren Stickstoffprodukte entweder als Strukturisomerie im Sinne der Amido- und Imidokonstitution:

1. $CH_3 - C.(NH.Ac) = CH - COO.C_2H_5$
Acylaminocrotonsäureester

2. $CH_3 - C(:N.Ac) - CH_2 - COOC_2H_5$
Acylimidobuttersäureester,

oder als Strukturisomerie des Kohlenstoffs, da die Verbindung 1 in der cis- und trans-Form auftreten könnte. Auch Reiter[4] erhielt je 2 isomere Stickstoffderivate bei der Einwirkung von m- und p-Nitrobenzoylchlorid auf β-Aminocrotonsäureaethylester. So fand er zwei α-β-m-Nitrobenzoylaminocrotonsäureaethylester von der Formel

$$CH_3 - C.(NH - CO.C_6H_5 - NO_2) = CH - COO.C_2H_5$$

und 2 entsprechende p-Verbindungen. Auch die Kondensation des Esters mit Zimmtsäurechlorid liefert nach Reiter 2 α-β-Cinnamoylaminocrotonsäureaethylester.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = CH - COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad NH - CO - CH = CH - C_6H_5 \end{array}$$

Daß diese sowie die Nitroverbindungen Stickstoffderivate waren, wurde dadurch bewiesen, daß sie bei der Spaltung Zimmtsäureamid, beziehungsweise m- und p-Nitrobenzamid lieferten.

Dagegen fand Reiter bei der Behandlung des Esters mit Oxalesterchlorid nach dem Pyridinverfahren ein Kohlen-

---

3. B. 42, 3916.

4. Dissertation Berlin 1915.

stoffderivat, nämlich den C-Aethoxalyl-β-aminocrotonsäure-aethylester

$$CH_3C.(NH_2)=C-COO.C_2H_5$$
$$|$$
$$CO-COO.C_2H_5$$

Hier wurde das Vorliegen eines C-Derivates festgestellt mittelst alkoholischem und essigsaurem Phenylhydrazin, wobei Pyrazolonverbindungen entstanden, die nur aus einem C-Derivat gebildet sein konnten.

Aus den vorliegenden Versuchen war noch keine Gesetzmäßigkeit für die Stellungnahme von Säureresten am Stickstoff oder am Kohlenstoff des β-Aminocrotonesters ersichtlich. Dies gab die Veranlassung, das Verhalten einer dem Aminocrotonester ähnlich gebauten Verbindung, des Acetylacetonamins[5]

$$CH_3-CO-CH=C.(NH_2)-CH_3,$$

zu untersuchen. Beiden Verbindungen ist die Doppelbindung und die an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung haftende Aminogruppe gemeinsam. Auf diese Weise sollte ein größeres Material beschafft werden, um eine Gesetzmäßigkeit zu finden, wann ganz allgemein Säurereste an den Kohlenstoff oder Stickstoff von Verbindungen, die das Radikal $-C=C.(NH_2)-$ enthalten, gehen.

Es muß zu dem Folgenden bemerkt werden, daß bei allen Versuchen keine Isomerien irgend welcher Art gefunden wurden. Das ist um so merkwürdiger, als sowohl Benary wie Reiter isomere Stickstoffderivate erhalten hatten. Ein Grund dafür, daß bei den Säurederivaten des Acetyl-

5. Combes Bl. [3] 7, 779.

acetonamins keine Isomerieerscheinungen beobachtet wurden, ist nicht ersichtlich. Es kann jedoch möglich sein, daß die große Neigung der Acetylacetonaminderivate, sich unter dem geringsten Einfluß von Säure zu zersetzen, die Bildung von Isomeren verhindert hat; z. B. lieferte ein durch Wägefehler verursachter Ueberschuß von Benzoylchlorid bei der Einwirkung auf Acetylacetonamin ein harziges Zersetzungsprodukt. Um also Zersetzung zu vermeiden, ist für die folgenden Versuche zu bemerken, daß das salzsäurebindende Mittel, Pyridin, stets im Ueberschuß vorhanden sein muß.

So wurde Acetylacetonamin mit Benzoylchlorid in molekularen Mengen in Gegenwart von überschüssigem Pyridin zur Einwirkung gebracht. Als Reaktionsprodukt resultierte das N-Benzoylacetylacetonamin von der Formel

$$CH_3 — CO — CH = C . NH (CO . C_6H_5) — CH_3.$$

Als Stickstoffderivat wurde die Verbindung dadurch erkannt, daß beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzamid abgespalten wurde. Umlagerungsversuche mit Acetylchlorid führten zu keinem Isomeren, vielmehr trat bei Zugabe des Chlorides sofort Zersetzung ein. Auch bei Anwendung eines erheblichen Ueberschusses von Pyridin wurde statt einer isomeren Verbindung das ursprüngliche Benzoylderivat erhalten. Mit Phenylhydrazin reagiert das N-Benzoylacetylacetonamin sowohl in essigsaurer als in alkoholischer Lösung ziemlich leicht unter Bildung eines gelben Phenylhydrazons, nämlich des N-Benzoylacetylacetonaminphenylhydrazons der Formel

$$CH_3-\underset{\displaystyle N-NH.C_6H_5}{\underset{|}{C}}-CH=C.NH(CO.C_6H_5)-CH_3.$$

Ein negatives Resultat ergab die Kondensation von Acetylacetonamin mit Acetylchlorid. Nach dem Verdunsten des Pyridins wurde nur unverändertes Acetylacetonamin gewonnen. Die Anwendung eines Ueberschusses von Acetylchlorid lieferte kein besseres Resultat. Nach 14 tägigem Stehen der aetherischen Lösung des Kondensationsgemisches wurde nur unverändertes Amin erhalten.

Bei der Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Acetylacetonamin in molekularen Mengen entsteht leicht und in guter Ausbeute das N-Cinnamoylacetylacetonamin

$$CH_3-CO-CH=\underset{\displaystyle NH-CO-CH=CH.C_6H_5.}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

Da Spaltungsversuche mit Säuren neben wenig Zimmtsäure als Hauptprodukt Zimmtsäureamid lieferten, mußte ein N-Derivat des Amins vorliegen. Mit alkoholischem Phenylhydrazin gab die Cinnamoylverbindung sowohl in der Kälte als in der Wärme leicht eine Substanz von prachtvoll orangeroter Farbe, die sich als N-Cinnamoylacetylacetonamin-phenylhydrazon der Formel

$$CH_3-\underset{\displaystyle H_5C_6HN-N}{\underset{||}{C}}-CH=\underset{\displaystyle NH-CO-CH=CH.C_6H_5}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

erwies. Umsetzungsversuche mit Acetylchlorid gaben der schnellen Zersetzung halber keine Resultate.

Da die eben genannten Versuche wie beim Aminocrotonester zu Stickstoffderivaten führten, so untersuchte

ich nun die Reaktion zwischen Acetylacetonamin und Diazobenzolchlorid, um zu sehen, ob hier ein C-Derivat gebildet würde, denn bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Aminocrotonester hat Prager[6] ein Kohlenstoffderivat, nämlich den C-Benzol-azo-aminocrotonsäureaethylester

$$\begin{array}{rl} & CH_3 - C - NH_2 \\ & \qquad\; \| \\ H_5C_2 - OOC - & \;\;\;\;\;\; C - N = N \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

erhalten. Bei der Kondensation resultierte das intensiv gelbe C-Benzolazoacetylacetonamin von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - C = C \,.\, (NH_2) - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\quad N = N \,.\, C_6H_5, \end{array}$$

das sehr leicht beim Stehen mit verdünnter Salzsäure, beim Kochen mit Wasser oder bei der Einwirkung von säurehaltiger Luft in das bekannte Benzolazoacetylaceton[7]

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH - CO - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad N = N \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

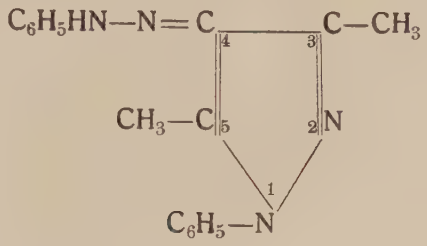
übergeht. Diese Spaltung gibt den Beweis, daß der Diazobenzolrest am Kohlenstoff haftet. Mit Phenylhydrazin lieferte die Benzolazoverbindung ein gelbes Phenylhydrazon, das Benzol-azoacetylacetonmonophenylhydrazon

$$\begin{array}{rl} & CH_3 - C - CH - CO - CH_3 \\ & \qquad\;\; \| \qquad | \\ H_5C_6 - HN - & \!\!N \qquad N = N \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

---

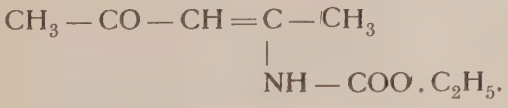
6. Prager, B. 34, 3600.
7. Bülow, Ber. 21, 1700.

Die Aminogruppe wird hierbei gegen den Phenylhydrazinrest ausgetauscht. Dieses bisher nicht beschriebene Phenylhydrazon ist als Zwischenprodukt zu dem bekannten[8] 1 Phenyl-3,5 dimethyl-4 (anilinazo) pyrazol



aufzufassen, denn es läßt sich nach den Methoden,[9] die für die Darstellung des Pyrazols angegeben sind, leicht in dasselbe überführen. Auch das Benzolazoprodukt des Acetylacetonamins gab, mit Phenylhydrazin entsprechend behandelt, das Pyrazolprodukt. Schließlich wurde noch Benzol-azoacetylaceton mit alkoholischem Phenylhydrazin gekocht und dasselbe Phenylhydrazon erhalten. Die Versuche mit Phenylhydrazin geben wie die obenbeschriebene Spaltung den klaren Beweis, daß im Benzol-azoacetylacetonamin ein Kohlenstoffderivat des Amins vorliegt.

Die Reaktion zwischen Acetylacetonamin und Chlorkohlensäureaethylester liefert in mäßig guter Ausbeute das N-Carbaethoxyacetylacetonamin von der Formel



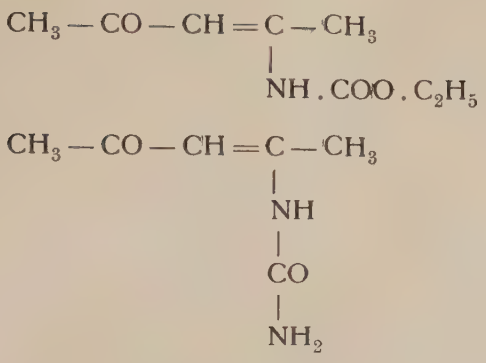
8. Ber. 21, 1702.

9. Beyer-Claisen, Ber. 35, 2189.

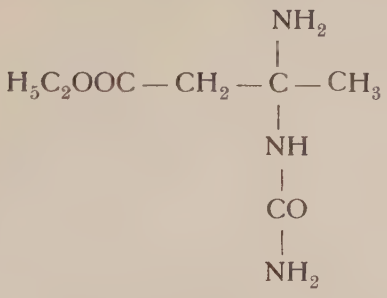
Die Feststellung, daß der Carbaethoxyrest am Stickstoff haftet, bereitete einige Schwierigkeiten. Ein negatives Resultat ergab die Behandlung des N-Carbaethoxyacetylacetonamins mit alkoholischem und essigsaurem Phenylhydrazin. Von alkoholischem Ammoniak in der Kälte wurde die Substanz nicht angegriffen. Daher wurde das Carbaethoxyderivat mit methyl- und aethylalkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr erhitzt. Der Vorgang schien jedoch zu heftig zu sein, denn die Destillation des Röhreninhalts lieferte neben viel Vorlauf Acetylacetonamin. Das Carbaethoxyderivat war also — wahrscheinlich infolge der Erwärmung — zersetzt worden. Daher wurde hierauf mit Ammoniak in der Kälte gearbeitet. Nach 14 tägigem Stehen des Carbaethoxyacetylacetonamins mit flüssigem Ammoniak hatten sich in sehr geringer Menge im Schießrohr weiße glänzende Blättchen abgeschieden. Mehrere Male beobachtete ich nur die Bildung von Blättchen. Bei dem Inhalt von 4 Röhren trat jedoch erst Ausscheidung von weißen Nadeln ein, die sich in der 2. Woche zum Teil in Blättchen umlagerten. Die weißen Blättchen besitzen stark basische Eigenschaften und sind den Analysen nach eine Substanz von der empirischen Formel $C_6H_{16}O_2N_4$. Sie muß nach der Gleichung

$$C_8H_{13}O_3N + 3NH_3 = C_6H_{16}O_2N_4 + C_2H_5OH$$

entstanden sein. Dabei ist anzunehmen, daß 1 Molekül Ammoniak unter Austritt von Alkohol und Bildung einer Carbamidgruppe reagiert:



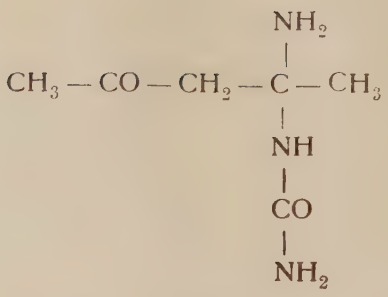
und daß ferner 1 Molekül Ammoniak sich an die Doppelbindung anlagert. Da Philippi[10] bei der Anlagerung von Harnstoff an Aminocrotonester ein Produkt von der Formel



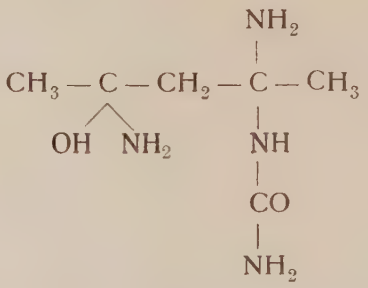
erhalten hat, in dem die Aminogruppe und der Harnstoff an demselben Kohlenstoffatom haften, so ist dies auch hier wahrscheinlich. Es dürfte also intermediär ein Produkt von der Formel

---

10. Monatshefte 34, 2, 1187.



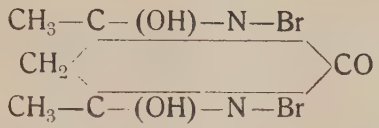
sich bilden. Das dritte Ammoniakmolekül endlich könnte bei der Reaktion lose addiert worden sein. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß die Substanz mit Platinchlorid kein Platinsalmiak liefert. Man kann sich dieses Ammoniakmolekül nur noch an die Ketogruppe angelagert denken, so daß der Substanz folgende Formel zukäme:



Zum Unterschied von einer später beschriebenen, ebenfalls bei der Reaktion mit flüssigem Ammoniak erhaltenen Substanz nenne ich das vorliegende Produkt Base I. Mit Bromwasser gab es in guter Ausbeute eine schön kristallisierende Bromverbindung, die sich als identisch erwies mit dem von Evans[11] erhaltenen Bromderivat des Acetylaceton-

11. J. pr.]2] 48, 493.

harnstoffs $C_6H_{10}O_3N_2Br_2$, dem Evans folgende Konstitutionsformel gibt:

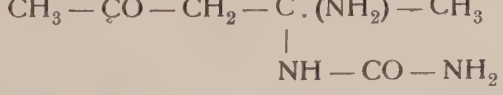


Die Bildung dieses Produktes aus Base I läßt sich durch Ringschließung unter Wasseraustritt und Abspaltung von 2 Ammoniakmolekülen erklären.

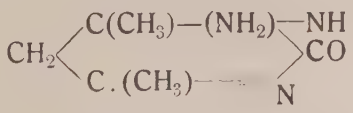
Die Base I wurde verschiedene Male hergestellt. Dabei konnte sie jedoch in manchen Fällen, wo besonders viel Ammoniak zur Anwendung gebracht war, nur in ganz minimaler Ausbeute gewonnen werden, während zu gleicher Zeit eine andere, ebenfalls stark basische Substanz isoliert wurde, die als Base II bezeichnet werden soll. Die Analysen ergaben für diese die Formel $C_6H_{11}ON_3$. Ihre Entstehung ist nach folgender Gleichung aufzufassen:

$$C_8H_{13}O_3N + 2NH_3 = C_6H_{11}ON_3 + C_2H_5OH + H_2O.$$

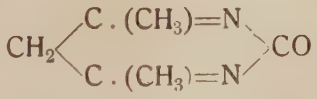
Dabei ist wahrscheinlich, daß wie bei der Entstehung von Base I intermediär die Substanz von der Formel



unter Beteiligung von 2 Ammoniakmolekülen gebildet wird und daß diese dann unter Ringschlußbildung 1 Molekül Wasser abspaltet. Der Base II würde danach folgende Formel zukommen:



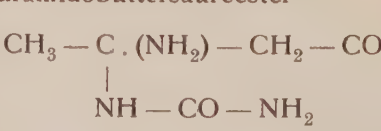
Base II kann also aufgefaßt werden als ein Derivat des von Evans[12] dargestellten Acetylacetonharnstoffs,



in dem eine Doppelbindung durch Ammoniakanlagerung aufgehoben ist. Mit Bromwasser liefert Base II ebenso wie Base I Bromacetylacetonharnstoff. Ferner wird Base II beim Erhitzen, ja sogar schon beim Stehen, in alkoholischer Lösung, unter Ammoniakentwicklung in Acetylacetonharnstoff verwandelt.

Ließ schon die Bildung der Base I und des bekannten Bromderivates aus Carbaethoxyacetylacetonamin darauf schließen, daß ein N-Derivat des Amins vorlag, so ergibt sich dies mit Sicherheit aus der Ueberführung der Base II in Acetylacetonharnstoff.

Um eine Sicherstellung der Formel der Base I zu ermöglichen, hoffte ich, die Substanz synthetisch herstellen zu können analog dem Verfahren, nach welchem Philippi[13] durch Anlagerung von Harnstoff an Aminocrotonester den β-Amido-β-uramidobuttersäureester



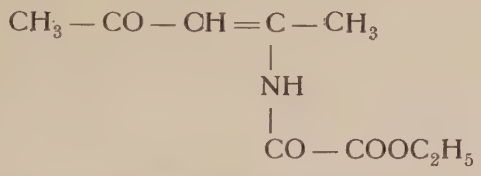
erhalten hatte. Das zu erwartende Produkt hätte dann mit flüssigem Ammoniak vielleicht Base I oder Base II geliefert. Jedoch scheiterten die Versuche, weil Acetylacetonamin und

12. J. pr. [2] 48, 493.

13. Monatshefte 34, 2, 1187.

Harnstoff unter den angewandten Bedingungen nicht miteinander reagierten.

Des weiteren wurde Oxalesterchlorid auf Acetylacetonamin zur Einwirkung gebracht in der Annahme, daß, wie beim Aminocrotonester ein Kohlenstoffderivat gebildet würde, da bis jetzt alle mit Acetylacetonamin angestellten Versuche analog verlaufen waren. In guter Ausbeute resultierte hier ein Aethoxalylacetylacetonamin. Es wurde jedoch als N-Derivat der Formel



erkannt, da alkoholisches Phenylhydrazin in der Kälte wie auch in der Wärme das von Thiele[14] dargestellte Phenylhydrazidoxalsäureamid $C_6H_5NH.NH.CO.CONH_2$ abspaltet. Die freie Säure aus dem Aethoxalylderivat herzustellen, scheiterte daran, daß die Substanz sich leicht in Acetylaceton und Oxalsäure spaltet. So lieferte das Aethoxalylderivat bei der Verseifung mit Normalnatronlauge in der Kälte in geringer Menge Oxalsäure. Wurde die alkalische Lösung nach dem Ansäuern mit Phenylhydrazin versetzt, so fiel eine silberglänzende Substanz aus, die sich als Phenylhydrazidoxalsäure erwies. Die Zugabe von Kupferacetat zu der mit Essigsäure angesäuerten alkalischen Lösung ergab ein Gemisch von Kupfersalzen, welches aller Wahrscheinlichkeit nach aus Acetylacetonkupfer und Kupferoxalat besteht.

---

14. A. 295, 168.

Zum ersten Male wurde beim Oxalesterchlorid ein verschiedenartiges Verhalten des Säurechlorides gegenüber Aminocrotonester und Acetylacetonamin nachgewiesen. Infolge dieser Beobachtung schien eine weitere Untersuchung, wie sich Oxalesterchlorid gegenüber anderen, dem Acetylacetonamin ähnlich gebauten Verbindungen verhält, wünschenswert. Es ist vielleicht möglich, aus dem Verhalten dieses besonders aktiven Säurechlorides gegenüber verschiedenen Verbindungen vom Typus — $C=C.NH_2$ — eine Gesetzmäßigkeit speziell für das Oxalesterchlorid festzustellen und aus dieser Gesetzmäßigkeit Schlüsse über das Verhalten von Säurechloriden im allgemeinen den ebengenannten Aminverbindungen gegenüber herzuleiten.

An Stelle des Acetylacetonamins wurde nun Benzoylacetonamin[15] von der Formel

$$C_6H_5 - CO - CH = C.(NH_2) - CH_3$$

angewandt, das mit Oxalesterchlorid in molekularen Mengen kondensiert wurde. Die Darstellungsschwierigkeiten lagen darin, daß das Amin in Aether schwer löslich ist. Darum wurde der Versuch zunächst unter Anwendung eines anderen indifferenten Lösungsmittels, des Chloroforms, vorgenommen. Das Ergebnis war jedoch negativ. Wurde nun mit Aether, in welchem das Amin teils gelöst, teils suspendiert war, gearbeitet, so resultierte in geringer Ausbeute das N-Aethoxalylbenzoylacetonamin

$$C_6H_5 - CO - CH = C - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad NH - CO - COO.C_2H_5.$$

15. E. Fischer u. Bülow Ber. 18, 2134.

Daß ein Stickstoffderivat gebildet worden war, ergab sich daraus, daß Aethoxalylbenzoylacetonamin mit alkoholischem Phenylhydrazin Phenylhydrazidoxalsäureamid abspaltet.

Hierauf wurde noch das Verhalten einer anderen Verbindung mit dem Radikal — $\grave{C}=C.(NH_2)$ — des sogegenannten Benzoacetodinitrils[16]

$$C_6H_5-C.(NH_2)=CH-C\equiv N$$

in Gegenwart von Pyridin gegenüber Oxalesterchlorid untersucht. Das Benzoacetodinitril lieferte in sehr mittelmäßiger Ausbeute mit Oxalesterchlorid ein weiß-gelbliches Produkt, das sich als C-Aethoxalylbenzoacetodinitril

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C.(NH_2)=\overset{}{C}-C\equiv N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COO.C_2H_5 \end{array}$$

erwies. Als nämlich das Aethoxalylderivat in essigsaurer und in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin versetzt wurde, fiel ein Produkt aus, dem den Analysen nach die Formel $C_{23}H_{17}ON_5$ zukommt. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung

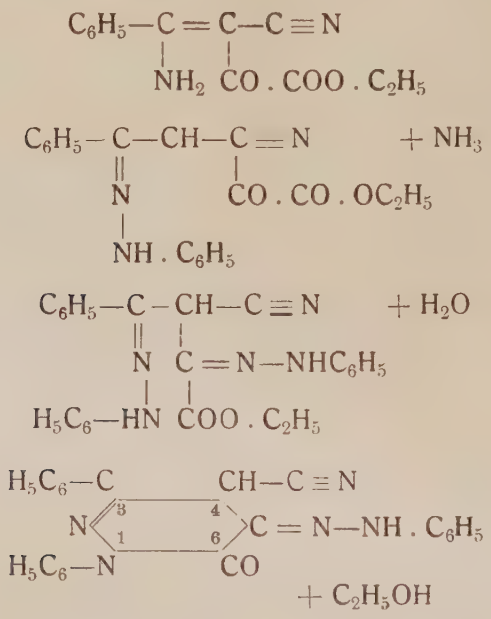
$$C_{13}H_{12}O_3N_2+2C_6H_8N_2=C_{23}H_{17}ON_5 + H_2O+NH_3+C_2H_5OH.$$

Der Vorgang ist so aufzufassen, daß erstens die Amidogruppe mit dem Phenylhydrazinrest vertauscht wird, und zweitens die Ketogruppe mit Phenylhydrazin reagiert. Unter Alkoholaustritt erfolgt dann Ringschließung, und es ent-

---

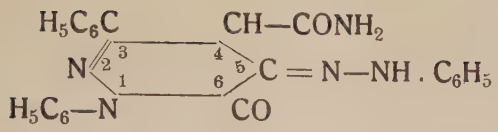
16. Holzwart, J. pr. [2] 39, 242.

steht das 1,3-Diphenyl-4-cyan (tetrahydropyridazinon) -5-phenylhydrazon. Die Reaktion kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



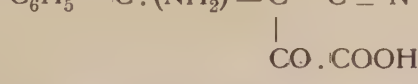
Aus dieser Reaktion mit Phenylhydrazon ergibt sich, daß im Aethoxalylbenzoacetodinitril eine Kohlenstoffverbindung vorliegt.

Wurde das Tetrahydropyridazinon mit Normalnatronlauge gekocht, so fiel auf Zugabe von Schwefelsäure eine voluminöse Masse von der empirischen Formel $C_{23}H_{19}O_2N_5$ aus. Die cyclische Verbindung hat also 1 Molekül Wasser aufgenommen, und es ist wahrscheinlich, daß die Cyangruppe sich in die Carbaminogruppe verwandelt hat, also das 1,3-Diphenyl-4-carbamino (tetrahydropyridazinon) -5-phenylhydrazon von der Formel

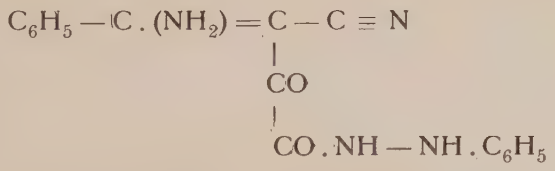


entstanden ist.

Das C-Aethoxalylbenzoacetodinitril läßt sich bequem zur C-Benzoacetodinitriloxalsäure



verseifen. In geringer Ausbeute gelang es, aus dieser Säure mit Phenylhydrazin eine gelbe Substanz herzustellen, die in kalter verdünnter Sodalösung unlöslich war und neutral reagierte. Da sie aus der Säure mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt entstanden war, ist sie als Phenylhydrazid der Formel



aufzufassen.

Ein mit dem meinigen isomeres Aethoxalylderivat hat Ernst von Meyer[17] auf anderem Wege, nämlich bei der Kondensation von Oxalester unter Anwendung von Kaliumaethylat erhalten, dem er aus Analogiegründen mit vorher angeführten Versuchen[18] die Struktur einer Kohlenstoffverbindung gab. Es fragte sich nun, ob etwa zwei isomere

17. J. pr. [2] 90, 19.
18. J. pr. [2] 90, 16—18.

Kohlenstoffderivate des C-Aethoxalylbenzoacetodinitrils vorliegen. Das Aethoxalylderivat von Ernst von Meyer wurde daher gleichfalls der Behandlung mit alkoholischem Phenylhydrazin unterworfen. Dabei resultierte in mittelmäßiger Ausbeute das Benzoylmethylcyanidphenylhydrazon,

$$C_6H_5 - C - CH_2 - C \equiv N$$
$$\parallel$$
$$N - NH \,.\, C_6H_5.$$

das sich identisch erwies mit dem von Hantzsch[19] hergestellten Produkt aus Benzoacetodinitril und Phenylhydrazin. Die Bildung dieses Körpers dürfte den Beweis liefern, daß der Aethoxalylrest in dem von Ernst von Meyer beschriebenen Aethoxalylbenzoacetodinitril am Stickstoff haftet, besonders, da die von mir hergestellte, einwandfrei als Kohlenstoffderivat charakterisierte Aethoxalylverbindung mit Phenylhydrazin anders reagiert. Diese Tatsache würde übereinstimmen mit dem bei der Einführung des Aethoxalylrestes in den Aminocrotonester von Reiter gefundenen Resultat. Dieser erhielt, wie schon vorher erwähnt, bei der Kondensation des Esters mit Oxalesterchlorid nach dem Pyridinverfahren ein Kohlenstoffderivat. Die isomere Stickstoffverbindung dagegen wurde gebildet, als er Oxalester auf die Natriumverbindung des Aminocrotonesters einwirken ließ.

Aus den vorliegenden Versuchen kann nun gefolgert werden, daß der Oxalesterrest wahrscheinlich immer an den Stickstoff der Verbindungen mit dem Radikal

$$- C = C \,.\, (NH_2) -$$

19. J. pr. [2] 58, 137.

geht, sobald Oxalester in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumaethylat angewandt wird, daß also hierbei die Stellungnahme des Säurerestes in der Methode begründet liegt.

Um festzustellen, wann nach dem Pyridinverfahren ein Stickstoff- oder Kohlenstoffderivat zu erwarten ist, genügt das vorliegende Material noch nicht. Aus den hier angeführten Versuchen kann nur geschlossen werden, daß die Stellungnahme des Aethoxalylrestes bei Anwendung des Pyridinverfahrens davon abhängt, wie die an die Doppelbindung angrenzenden verschiedenartigen Atomgruppen der angewandten Aminverbindungen beschaffen sind.

Experimenteller Teil.

Acetylacetonamin und Benzoylchlorid.

N-Benzoylacetylacetonamin

$CH_3 - CO - CH = C . NH (CO . C_6H_5) - CH_3$.

4 g Acetylacetonamin[1] wurden mit einem Ueberschuß von Pyridin, 3 g, in 12 ccm absolutem Aether gelöst. Zu diesem Gemisch wurde unter Eiskühlung und stetem Schütteln die molekulare Menge Benzoylchlorid (5,2 g) mit 10 ccm absolutem Aether verdünnt tropfenweise hinzugelassen. Eine weiße Substanz scheidet sich aus. Nach beendigter Zugabe des Säurechlorides ist das Ganze zu einem festen Brei erstarrt. Auf Zugabe von Wasser bleibt eine weiße Kristallmasse ungelöst, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Aus wenig Methylalkohol kristallisiert die Verbindung in farblosen, gut ausgebildeten rhombischen Prismen, die schwach wie Benzoësäure riechen. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet zeigen sie den Schmelzpunkt 82°. Etwas Substanz wurde noch beim Verdunsten der aetherischen Schicht des Reaktionsgemisches erhalten. Die Ausbeute betrug 5,6 g, d. s. 70 % der Theorie.

0,1407 g Sbst.: 0,3637 g CO_2; 0,0806 g H_2O.

0,1283 g Sbst.: 8,1 ccm N, 737 mm; 18° C.

---

1. Combes Bl. [3] 7, 779.

Für $C_{12}H_{13}O_2N$:
Ber.: C 70,9; H 6,45; N 6,90.
Gef.: C 70,5; H 6,41; N 7,06.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigaether, Benzol, Alkohol, Methylalkohol, schwerer löslich in Aether und Eisessig und unlöslich in Wasser und Petrolaether. Bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Pyridin bei der Ausführung der Reaktion wurde die gleiche Verbindung erhalten.

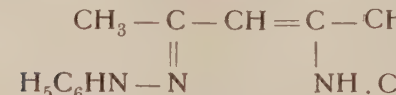
Spaltungsversuch.

½ g N-Benzoylacetylacetonamin wurde mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Oeltröpfchen, die sich beim Schmelzen der Substanz gebildet hatten, lösten sich nach längerem Kochen, und eine weiße Masse schied sich beim Erkalten langsam ab. Sie wurde abgesaugt und zur Lösung der gebildeten Benzoësäure mit Sodalösung nachgewaschen. Die Substanz erwies sich, aus siedendem Wasser unkristallisiert, als das bei 123° schmelzende Benzamid. Eine Mischprobe mit dargestelltem Amid ergab keine Depression.

Das N-Benzoylacetylacetonamin in ein Isomeres umzulagern, gelang nicht. Die Substanz färbte sich, mit wenig Acetylchlorid übergossen, allmählich unter Zersetzung dunkelbraun.

Benzoylacetylacetonamin und Phenylhydrazin.

N-Benzoylacetylacetonaminphenylhydrazon.



2 g Benzoylderivat wurden in 4 ccm warmem Eisessig gelöst und nach Abkühlung 2 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Eine weiche, gelbe, voluminöse Kristallmasse setzte sich allmählich ab. Zur vollständigen Abscheidung des dicken Breis wurde 6 Stunden stehen gelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure und wenig Methylalkohol nachgewaschen. Das aus Methylalkohol in seidigen, gelben Nädelchen kristallisierende Produkt schmilzt bei 130°. Es ist nicht unzersetzt haltbar, auch nicht unter Luftabschluß, was eine nach 6 Wochen festgestellte Schmelzpunktbestimmung ergab. Die Ausbeute betrug 1,8 g, d. h. 60 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,2371 g Sbst.: 0,6365 g CO_2; 0,1404 g H_2O.

0,1237 g Sbst.: 15,3 ccm N; 759 mm; 15° C.

Für $C_{18}H_{19}ON_3$:

Ber.: C 73,67; H 6,53; N 14,34.

Gef.: C 73,22; H 6,63; N 14,45.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigaether, Aether, Alkohol, Benzol, schwerer löslich in Methylalkohol, Eisessig, Petrolaether, aus dem sie beim Erkalten sofort in feinen Nadeln kristallisiert, und unlöslich in Wasser. Mit konzertrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gibt das Phenylhydrazon eine vorübergehende

schwache Violettfärbung. In alkoholischer Lösung war mit Eisenchlorid keine Färbung zu bemerken. Dieselbe Substanz wurde erhalten bei der Einwirkung von alkoholischem Phenylhydrazin auf N-Benzoylacetylacetonamin. Auf Zugabe von Wasser schied sich diesmal nur ein braunes Oel ab, das ausgeaethert wurde. Die Aetherschicht hinterließ nach Verdunsten des Aethers und 2tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure neben etwas Phenylhydrazin in gelben, glänzenden Kristallen das oben beschriebene Phenylhydrazon. Jedoch war die Ausbeute nur halb so groß wie bei der erstgenannten Darstellungsweise.

Acetylacetonamin und Acetylchlorid.

2 g Acetylacetonamin und 1,6 g Pyridin wurden in 6 ccm absolutem Aether gelöst und zu diesem Gemisch in der üblichen Weise 2,04 g Acetylchlorid mit Aether verdünnt hinzugetropft. Eine weiße Masse scheidet sich in geringer Menge ab, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Beim Verdunsten der aetherischen Schicht bleibt ein gelbes Oel zurück, das auch nach 8tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht fest wurde. Bei der Destillation erwies sich das Produkt dem Siedepunkt nach als unverändertes Ausgangsmaterial, was auch die Farbenreaktion mit alkoholischem Eisenchlorid anzeigte. Auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Acetylchlorid wurde kein besseres Resultat erzielt.

Acetylacetonamin und Zimmtsäurechlorid.

N-Cinnamoylacetylacetonamin

$$CH_3 - CO - CH = C - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad NH - CO - CH = CH \,.\, C_6H_5.$$

3 g Acetylacetonamin wurden mit 4 g Pyridin in 10 ccm absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter Eiskühlung und Schütteln 5 g in 20 ccm absolutem Aether gelöstes Zimmtsäurechlorid[2] zugegeben. Das Ganze erstarrt bald zu einem festen gelblichen Brei. Nach beendigter Zugabe des Chlorides wurde noch kurze Zeit bis zum vollständigen Verschwinden des Zimmtsäuregeruches gewartet und hierauf Wasser zugegeben. Dabei blieb ein feinpulveriger gelber Rückstand in Wasser ungelöst. Er wurde abgesaugt und mit Wasser und wenig Alkohol nachgewaschen. Die Aetherschicht des Filtrates hinterließ beim Verdunsten eine größere Menge derselben Substanz in gut ausgebildeten Kristallen. Diese mußten, um von dem anhaftenden braunen Oel befreit zu werden, mehrmals gut mit Alkohol nachgewaschen werden. Das schwach gelb gefärbte Rohprodukt kristallisierte aus Alkohol in feinen, weißen, seidigen Prismen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 80—81° schmolzen. Die Ausbeute betrug 6 g, d. h. 85,7 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1359 g Sbst.: 0,3641 g CO_2; 0,0803 g H_2O.

0,0913 g Sbst.: 4,9 ccm N; 762 mm; 21° C.

Für $C_{14}H_{15}O_2N$:

Ber.: C 73,32; H 6,60; N 6,11.

Gef.: C 73,07; H 6,61; N 6,13.

---

2. Liebermann B. 21, 3372.

Die Substanz wurde von konzentrierter Schwefelsäure sofort mit schöner, weinroter Farbe gelöst. Das Cinnamoylderivat ist sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigaether und unlöslich in Wasser und Petrolaether. Da Umlagerung zu einem Isomeren möglich schien, wurden 0,5 g N-Cinnamoylacetylacetonamin mit wenig Acetylchlorid übergossen. Unter starker Rotfärbung trat, ebenso wie bei dem Benzoylderivat, Zersetzung ein.

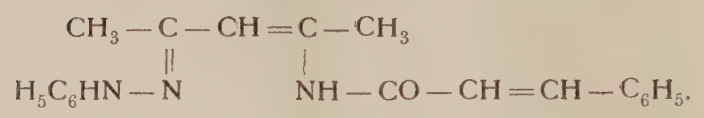
Spaltungsversuch.

Wenn man ½ g N-Cinnamoylacetylacetonamin 10 Minuten am Rückflußkühler mit der 4 fachen Menge konzentrierter Salzsäure kocht, tritt erst Oelabscheidung, dann Lösung und schließlich Ausscheidung einer festen weißen Substanz ein. Die Masse wurde abgesaugt und mit Sodalösung verrieben. Hierbei ging die Hälfte der Substanzmenge in Lösung. Der ungelöste Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und zeigte, mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 147° des Zimmtsäureamids. Eine Mischprobe mit dargestelltem Amid[3] ergab keine Depression. Der in Soda gelöste Teil fiel auf Zugabe verdünnter Salzsäure aus und erwies sich als Zimmtsäure. Zimmtsäureamid wurde auch als Spaltungsprodukt bei einstündigem Kochen des Cinnamoylderivates mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

---

3. Rossum C. 1866, 362.

N-Cinnamoylacetylacetonaminphenylhydrazon.



2 g N-Cinnamoylacetylacetonamin wurden in wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Hierzu wurde ein Ueberschuß von Phenylhydrazin (1½ g) gefügt und 20 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich das Phenylhydrazin als ein orangeroter Körper in glänzenden Kristallen des regulären Systems ab. Zur quantitativen Ausscheidung wurde 4 Stunden stehen gelassen. Das Phenylhydrazon wurde abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Die Substanz zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, dieselbe schöne Farbe wie das Rohprodukt. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Die Ausbeute betrug 2,4 g, d. h. ungefähr 89 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1119 g Sbst.: 0,3080 g CO_2; 0,0663 g H_2O.

0,1448 g Sbst.: 16,4 ccm N; 766 mm; 18° C.

Für $C_{20}H_{21}ON_3$:

Ber.: C 75,19; H 6,63; N 13,17.

Gef.: C 75,07; H 6,63; N 13,18.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit weinroter Farbe, und auf Zusatz von Eisenchlorid tritt Farbenumschlag von rot zu grüngelb ein. Das Phenylhydrazon ist löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigaether, Benzol und Aether mit gelber Farbe, in Alkohol und Holzgeist mit orangeroter Farbe und unlöslich in Wasser und Petrolaether. Dasselbe Produkt fiel aus nach 24 stün-

digem Stehen des Zimmtsäurederivates mit alkoholischem Phenylhydrazin in der Kälte.

Acetylacetonamin und Diazobenzolchlorid.

C-Benzol-azo-acetylacetonamin

$$CH_3 - CO - C = C\,.\,(NH_2) - CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad N = N\,.\,C_6H_5.$$

4 g Acetylacetonamin wurden in 20 ccm Wasser gelöst, in welchem vorher 2 g Natriumacetat aufgelöst waren. Diese Lösung wurde langsam unter Eiskühlung zu einer vorher dargestellten Diazobenzolchloridlösung aus 2,8 g Anilin, 2,1 g Natriumnitrit, 7,4 ccm konzentrierter HCl in Wasser (60 ccm) zugegeben. Es tritt unter starker Gelbfärbung der Lösung sofort Ausscheidung eines gelben, kristallinischen Produktes ein. Im Verlauf von 5 Minuten ist ein dicker gelber Brei entstanden. Dieser wurde abgesaugt und mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Die Substanz kristallisierte aus wenig Alkohol unter Zugabe von Wasser in glänzenden, feinen, gelben Spießen und zeigte den Schmelcpunkt 125°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6,2 g, d. h. 77,5 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1164 g Sbst.: 0,2778 g CO_2; 0,0660 g H_2O.

0,908 g Sbst.: 16,7 ccm N; 762 m; 25° C.

Für $C_{11}H_{13}ON_3$:

Ber.: C 64,98; H 6,45; N 20,69.

Gef.: C 65,09; H 6,35; N 20,63.

Die Substanz wird von konzentrierter Schwefelsäure mit

dunkelroter Farbe aufgenommen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigaether, Aether, Methylalkohol, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Petrolaether und fast unlöslich in Wasser. Gegen Alkalien in der Kälte ist die Substanz beständig.

Der Diazotierungsversuch des Acetylacetonamins wurde auch ohne Anwendung von Natriumacetat als salzsäurebindendes Mittel vorgenommen. Man erhielt dasselbe C-Benzolazoacetylacetonamin, jedoch war die Ausbeute bedeutend geringer und das Rohprodukt weit unreiner, als bei der anderen Darstellung.

Spaltungsversuch.

Beim Stehen von C-Benzolazoacetylacetonamin mit verdünnter Salzsäure trat keine sichtbare Veränderung ein. Die Schmelzpunktsbestimmung zeigte aber, daß Spaltung erfolgt war. Die abfiltrierte Substanz schmolz jetzt bei 90° und erwies sich als Benzolazoacetylaceton. Die Mischprobe mit der dargestellten Benzol-azo-verbindung[4] ergab keine Depression. Auch längeres Kochen mit Wasser bewirkte diese Spaltung. Hierbei blieb unter Ammoniakentwicklung eine harzige braune Masse ungelöst. Der in Wasser gelöste Teil, der beim Erkalten sofort in voluminösen Flocken von sehr geringer Ausbeute auskristallisierte, war ebenfalls identisch mit Benzolazoacetylaceton. Schon längeres Stehen des C-Benzolazoacetylacetonamins in der Laboratoriumsluft führt die gleiche Spaltung herbei:

4. Bülow B. 21, 1700.

Benzol-azo-acetylacetonmonophenylhydrazon.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - CH - CO - CH_3 \\ \qquad\quad \| \quad | \\ H_5C_6HN - N \quad N = N \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

3 g C-Benzol-azo-acetylacetonamin wurden mit 2,5 g Phenylhydrazin und 20 ccm Alkohol ½ Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach 15 Minuten beginnt ein gelber schwammiger Körper sich auszuscheiden. Zur vollständigen Abscheidung bleibt das Reaktionsgemisch 12 Stunden stehen. Bei der Operation wurde anfangs starke Ammoniakentwicklung beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Alkohol ausgewaschen. Die Substanz kristallisiert aus viel kochendem Alkohol langsam als eine gelbe gallertartige Masse aus, die sich aus verfilzten Nädelchen zusammensetzt. Sie schmilzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet bei 45° unter Aufschäumen. Die Ausbeute betrug 2,7 g, d. h. 60 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1271 g Sbst.: 0,3223 g CO_2; 0,0703 g H_2O.

0,0934 g Sbst.: 15,4 ccm N; 755 mm; 19° C.

Für $C_{17}H_{18}ON_4$:

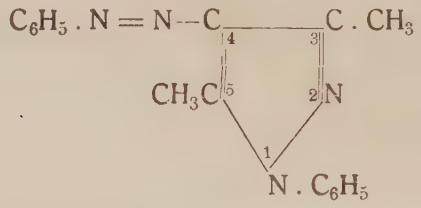
Ber.: C 69,35; H 6,17; N 19,05.

Gef.: C 69,16; H 6,19; N 18,84.

Die Substanz ist stark pyroelektrisch. Weder in alkoholischer noch in schwefelsaurer Lösung gibt das Phenylhydrazon mit Eisenchlorid eine Färbung. Es ist mäßig löslich in Essigaether. Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton, fast unlöslich

in Aether und vollkommen unlöslich in Wasser und Petrolaether. Von Natronlauge sowie von Salzsäure wird die Substanz nicht angegriffen.

Ueberführungen in das bekannte 1 Phenyl, 3,5 Dimethyl, 4(anilinazo)pyrazol.[5]



½ Benzolazoacetylacetonmonophenylhydrazon wurde 1 Stunde im Oelbad mit 0,25 g Phenylhydrazin auf 130° erhitzt. Die Schmelze wurde heiß, in wenig Alkohol gelöst und in verdünnte Salzsäure gegossen. Das bekannte Pyrazolprodukt schied sich als harzige Masse ab, die aus Alkohol, in Nadeln kristallisierend, den Schmelzpunkt 62° zeigte. Das Pyrazolprodukt wurde ebenfalls erhalten durch einfaches Erhitzen des Phenylhydrazons im Oelbad auf 130°. Ein drittes Mal resultierte das Pyrazol aus dem Phenylhydrazon durch ½ stündiges Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin nach Beyer und Claisen.[6]

½ g C-Benzol-azo-acetylacetonamin wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin im Oelbad auf 130° erhitzt. Durch Gießen der Schmelze in verdünnte Salzsäure wurde das bekannte Pyrazolprodukt vom Schmelzpunkt 62° erhalten. Beim

5. Bülow B. 21, 1702.

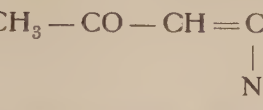
6. Beyer-Claisen B. 35, 2189.

Kochen des Benzol-azo-acetylacetonamin mit essigsaurem Phenylhydrazin entstand dieselbe zyklische Verbindung.

Schließlich wurde noch Benzol-azo-acetylaceton auf dem Wasserbad mit alkoholischem Phenylhydrazin erhitzt, wobei das bei 185° schmelzende Phenylhydrazon resultierte.

Acetylacetonamin und Chlorkohlensäureaethylester.

N-Carbaethoxyacetylacetonamin.



10 g Acetylacetonamin wurden mit 11 g Pyridin in 75 ccm absolutem Aether gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise die molekulare Menge 10,8 g Chlorkohlensäureaethylester mit Aether verdünnt unter Eiskühlung und Turbinieren hinzugelassen. Nach beendigter Reaktion war das Gemisch zu einem festen Brei von weißer Farbe erstarrt. Auf Zugabe von Wasser ging alles in Lösung. Zum Ausaethern wurden noch 100 ccm Aether hinzugefügt, da der größte Teil des Aethers bei der Heftigkeit der Reaktion verdunstet war. Die Aetherschicht scheidet beim Verdunsten sofort schöne, leicht gelb gefärbte Nadeln ab, die sich nach längerem Stehen an der Luft röten. Nach vollständiger Entfernung des Aethers wurde sofort mit Wasser übergossen und das Wasser einige Male erneuert, bevor abfiltriert wurde. Die Substanz blieb hierbei ungelöst. Auf die vollständige Entfernung des Pyridins ist besonders zu achten, da dieses Zersetzung und somit Rotfärbung bewirkt. Aus wenig Alkohol kristallisiert das Produkt auf Zugabe von Wasser in langen, seidigen, elfenbeinfarbenen

Nadeln, die bei 57° schmelzen. Die Ausbeute betrug 11 g, d. h. 65 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1074 g Sbst.: 0,2215 g CO_2; 0,0719 g H_2O.

0,1148 g Sbst.: 8 cccm; 766 mm; 19° C.

Für $C_8H_{13}O_3N$:

Ber.: C 56,10; H 7,66; N 8,19.

Gef.: C 56,25; H 7,49; N 8,08.

In reinem Zustande ist die Substanz unzersetzt haltbar. Sie besitzt einen charakteristischen, stechenden, brotartigen Geruch. Das Produkt ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Essigaether, Eisessig, Petrolaether und Methylalkohol und unlöslich in Wasser.

1 g N-Carbaethoxyacetylacetonamin wurde in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin gekocht. Auf Zugabe von Wasser blieb nur ein braunes Oel zurück, das ausgeaethert wurde. Der Rückstand der Aetherschicht zeigte keine Neigung zu kristallisieren und roch stark nach Phenylhydrazin und Acetamid. Unter Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin wurde kein besseres Resultat erzielt.

N-Carbaethoxyacetylacetonamin und Ammoniak.

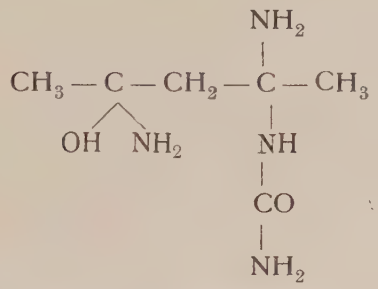
Wurde die Lösung von ½ g N-Carbaethoxyacetylacetonamin in Alkohol mit Ammoniak gesättigt und 24 Stunden sich selbst überlassen, so trat keine Reaktion ein. Die Substanz, die beim Verdunsten des Alkohols zurückblieb, erwies sich als das bei 57° schmelzende Carbaethoxyderivat.

Nun werden je 3 g der Carbaethoxyverbindung mit je 10 ccm einer stark gesättigten methyl- und aethylalko-

holischen Ammoniaklösung im Einschlußrohr 5 Stunden auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine braune Flüssigkeit, roch nach dem Abdestillieren des Alkohols stark nach Acetamid. Bei der Destillation ging neben viel Vorlauf (Ammoniak, Alkohol und Wasser) ein Destillat bei 182—210° über, dessen letzte Fraktion von 206—210° in der für Acetylacetonamin charakteristischen Weise auskristallisierte.

N-Carbaethoxyacetylacetonamin und flüssiger Ammoniak.

Base I.



Zu 8 g N-Carbaethoxyacetylacetonamin in eine Bombenröhre gefüllt, wurde unter Kühlung mit flüssiger Luft 30 ccm sich verflüssigender Ammoniak geleitet und das geschlossene Rohr 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Der Vorgang im Rohr wurde jeden Tag beobachtet. Am ersten Tage trat Lösung ein. Am zweiten Tage begann Abscheidung von feinen weißen Blättchen. Die Flüssigkeitsmenge wurde markiert, und es wurde beobachtet, daß sie langsam zunahm, während auch die Menge der Kristalle sich vergrößerte. Am 12. Tage mußte ich die Reaktion für beendet ansehen, denn die Flüssigkeitsmenge nahm in den folgenden zwei Tagen nicht mehr zu. Die Röhre wurde,

nachdem der flüssige Ammoniak durch Kühlung mit flüssiger Luft festgeworden war, geöffnet. Die glänzenden Blättchen wurden abgesaugt und vorsichtig durch Nachwaschen mit absolutem Aether von der braunen Mutterlauge befreit. Das Produkt wurde aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Die in glänzenden Blättchen kristallisierende Substanz — die reine Substanz war im Verhältnis zum angewandten Rohprodukt in äußerst geringer Menge vorhanden — begann bei 190° sich dunkel zu färben und schmolz bei 206° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Auf 8 g Carbaethoxyderivat kamen 0,15 g Rohprodukt, was ungefähr 2 % der Theorie bedeutet. Der Versuch wurde häufiger wiederholt, so daß schließlich 40 g Carbaethoxyacetylacetonamin zur Anwendung gebracht waren. Die Ausbeute dieser ganzen Menge an reinem Produkt betrug 0,2 g, d. h. 0,62 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,0233 g Sbst.: 0,0348 g CO_2; 0,0188 g H_2O.

0,0864 g Sbst.: 23,8 ccm N; 752 mm; 20° C (50%-ige KOH).

Für $C_6H_{16}O_2N_4$:

Ber.: C 40,87; H 9,16; N 31,81.

Gef.: C 40,73; H 9,03; N 31,75.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Aether. Ihre wässerige Lösung reagiert stark basisch. Die Mutterlauge des unkristallisierten Produktes hinterließ beim Verdampfen des Alkohols noch ungefähr 0,5 g unreines gelbgefärbtes Produkt. Die beste Ausbeute wurde erzielt, wenn auf 5 g N-Carbaethoxyacetylacetonamin 30 ccm flüssiger Ammoniak angewandt wurden.

In konzentrierter wässeriger Lösung gibt Base I mit wenig Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt, keinen Niederschlag von Platinsalmiak. Wird zu der Lösung von Base I in Wasser Natriumnitrit und etwas Salzsäure hinzugefügt, so fällt nach ungefähr 6 stündigem Stehen ein braungefärbtes, kristallinisches Produkt aus, das bei 240—245° unter Gasentwicklung, Dunkelfärbung und Aufschäumen schmilzt. Aus der braunen Mutterlauge von Base I (Rohprodukt) wurde durch Zugeben von wenig absolutem Aether und Kühlen in Kältemischung noch eine geringe Menge der Base I erhalten.

Base I und Bromwasser.

0,4 g der Base I, die beim Abdampfen des Alkohols von der Mutterlauge des unkristallisierten Produktes zurückgeblieben waren, wurden in 5 ccm Wasser gelöst und zur Entfernung von Schmutzteilchen filtriert. Das Filtrat wurde bis zur bleibenden Braunfärbung mit Bromwasser versetzt. Sofort begannen glitzernde Blättchen sich abzuscheiden. Nach 12stündigem Stehen wurde abgesaugt und mit viel Wasser und Aether nachgewaschen. Das Produkt färbte sich bei 140—142° blauschwarz. Die Ausbeute betrug 0,52 g, d. h. 69,4 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1619 g Sbst.: 0,1344 g CO_2; 0,0459 g H_2O.

0,1551 g Sbst.: 11,4 ccm N; 761 mm; 22° C.

0,1659 g Sbst.: 0,1967 g AgBr.

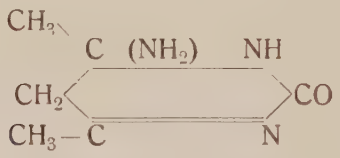
Für $C_6H_{10}O_3N_2Br_2$:

Ber.: C 22,64; H 3,17; N 8,81; Br. 50,27.

Gef.: C 22,64; H 3,17; N 8,52; Br. 50,45.

Die Substanz erwies sich hiernach als identisch mit dem von Evans[7] dargestellten Bromderivat des Acetylacetonharnstoffs. Eine Mischprobe mit dargestelltem Bromderivat ergab keine Depression.

Base II.



Nicht immer fiel auf Zugabe von Aether zu der Mutterlauge von Base I noch eine geringe Menge desselben Produktes aus. 4 Röhren, und zwar solche, bei denen besonders viel Ammoniak angewandt worden war, zeigten schon beim Liegen in der Kristallbildung einen Unterschied. Diesmal schieden sich aus unbekanntem Grunde weiße Nadeln ab, die am 6. Tage begannen, sich teilweise in Blättchen umzulagern. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks blieben allerdings in der braunen Flüssigkeit nur die Blättchen, Base I, ungelöst. Nachdem diese abfiltriert waren, fiel unter Kühlung mit einer Kältemischung und Zugabe von viel absolutem Aether zu der braunen, stark nach Acetamid riechenden Flüssigkeit eine größere Menge eines elfenbeinfarbenen Produktes aus, das mit viel absolutem Aether ausgewaschen wurde. Die Substanz, die aus verfilzten Nädelchen bestand, schmolz bei 72—74°. Die Ausbeute betrug 12 % der Theorie.

7. Evans, J. pr. 48, 493.

Die Analysen ergaben:

0,1734 g Sbst.: 0,3232 g CO_2; 0,1212 g H_2O.

0,1104 g Sbst.: 30 ccm N; 750 mm; 24° C.

Für $C_6H_{11}ON_3$:

Ber.: C 51,02; H 7,86; N 29,78.

Gef.: C 50,83; H 7,82; N 30,12.

Die Substanz rief in wässeriger Lösung auf Lakmuspapier starke Bläuung hervor. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Essigaether, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Benzol, kaum löslich in absolutem Aether und unlöslich in Petrolaether. Eisenchlorid rief in alkoholischer Lösung tiefe Bräunung hervor.

Ueberführung der Base II in Acetylacetonharnstoff.

Beim Kochen der Base II mit Alkohol entweicht Ammoniak, und in schönen, viereckigen Platten kristallisiert eine Substanz aus, die bei 202° unter starker Zersetzung schmilzt. Der Schmelzpunkt ließ auf Acetylacetonharnstoff[8] schließen. Eine Mischprobe mit dargestelltem Acetylacetonharnstoff ergab keine Depression.

Die Analysen ergaben:

0,0962 g Sbst.: 0,2042 g CO_2; 0,0566 g H_2O.

0,0858 g Sbst.: 17,2 ccm N; 752 mm; 19° C.

---

8. Evans J. pr. [2] 48, 493.

Für $C_6H_8ON_2$:

Ber.: C 58,03; H 6,5; N 22,58.

Gef.: C 57,89; H 6,58; N 22,79.

Beim bloßen Schmelzen der Base II entstand ebenfalls Acetylacetonharnstoff, indem Ammoniak fortging. Die Base II ist sehr leicht spaltbar, so daß schon beim Stehen ihrer Lösung in Alkohol Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Wurde Salzsäuregas in die alkoholische Lösung geleitet, so trat Bildung von Salmiaknebeln auf. Dagegen gab die wässerige Lösung von Base II, mit wenig Salzsäure und etwas Platinchlorid versetzt, keinen Niederschlag von Platinsalmiak. Wurde zu der wässerigen Lösung von Base II Bromwasser gefügt, so fiel ein kristallinisches Produkt aus, das sich bei 142—144° blauschwarz färbte. Der Niederschlag erwies sich als das schon vorher beschriebene Bromderivat des Acetylacetonharnstoffs, ist also auch indentisch mit dem Bromderivat der Base I. Eine Mischprobe mit dem nach Evans dargestellten Bromkörper ergab keine Depression.

Acetylacetonamin und Harnstoff.

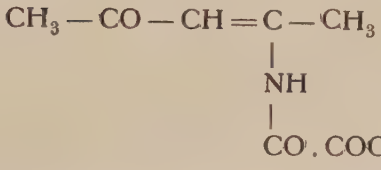
1 g Acetylacetonamin und die molekulare Menge Harnstoff wurden mit 20 ccm alsolutem Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht analog dem von Philippi[9] angegebenen Versuch mit β-Aminocrotonsäureaethylester. Unter Ammoniakentwicklung trat Lösung ein. Das nach dem Erkalten auskristallisierte Produkt erwies sich als unveränderter Harnstoff. Auch durch 3stündiges Erhitzen von Acetyl-

9. Philippi Monatshefte 34, 2, 1187.

acetonamin und Harnstoff im Oelbad auf 150° wurde kein besseres Resultat erzielt.

Acetylacetonamin und Oxalesterchlorid.

N-Aethoxalacetylacetonamin.



4 g Acetylacetonamin wurden mit 4 g Pyridin in 20 ccm absolutem Aether gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung und heftigem Schütteln tropfenweise 5,2 g Oxalesterchlorid[10] (1 Mol.) mit 20 ccm absolutem Aether verdünnt hinzugefügt. Bei der sehr heftigen Reaktion geriet der Aether ins Sieden und mußte daher häufiger erneuert werden. Am Schluß der Reaktion hatte sich ein dicker, orangegelber Niederschlag abgeschieden. Nach vollständigem Verschwinden des Oxalesterchloridgeruches wurde Wasser zugegeben, worauf das salzsaure Pyridin in Lösung ging. Das Ungelöste, eine krümelige, gelbe Masse, wurde abfiltriert, mit viel Wasser und hierauf mit wenig Alkohol nachgewaschen. Die Aetherschicht des Reaktionsgemisches hinterließ beim Verdunsten noch eine geringe Menge des Kondensationsproduktes. Die Substanz kristallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln, die nach 4—5maligem Umkristallisieren von hellgelber Farbe sind und bei 109°

10. Diels, B. 37, 3678.

schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6,9 g, d. h. 86,3 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1229 g Sbst.: 0,2433 g CO_2; 0,0693 g H_2O.

0,1009 g Sbst.: 6,2 ccm N; 762 mm; 18° C.

Für $C_9H_{13}O_4N$:

Ber.: C 54,23; H 6,58; N 7,04.

Gef.: C 53,99; H 6,31; N 7,11.

Die Substanz besitzt einen schwachen, brotartigen Geruch. Sie ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, Aceton, Benzol, Petrolaether, Essigaether, Alkohol, Holzgeist, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser.

Verseifungsversuch.

2 g N-Aethoxalylacetylacetonamin wurden fein gepulvert mit 10 ccm Normalnatronlauge übergossen. Unter häufigem Schütteln war die Substanz im Verlauf einer halben Stunde gelöst. Bei dem Verseifungsvorgang wurde Ammoniakentwicklung beobachtet. Beim Ansäuern der in Eis gekühlten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure fiel nichts aus. Darum wurde nur mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherschicht hinterließ beim Verdunsten eine weiße kristallisierte Substanz in sehr geringer Menge. Ueber Schwefelsäure getrocknet, zeigt diese den Schmelzpunkt 99—100° und wurde daher als Oxalsäure erkannt.

Da möglicherweise zunächst gebildete N-Acetylacetonaminoxalsäure beim Stehen mit Schwefelsäure gespalten war, wurde die beim Verseifen des Aethoxalylderivates mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit mit Essigsäure ange-

säuert und Phenylhydrazin im Ueberschuß hinzugefügt. Die Lösung erstarrte momentan zu einem aus rötlichen, glänzenden Blättchen bestehenden Brei, der auf Zugabe von Wasser ungelöst blieb. Die Substanz kristallisierte aus sehr viel kochendem Alkohol in glänzenden Blättchen und schmolz bei 171°. Sie erwies sich identisch mit Phenylhydrazidoxalsäure

$$CO(.NH.NHC_6H_5)`COOH$$[11]

wie eine Kontrollanalyse bestätigte.

Die Analyse ergab:

0,1341 g Sbst.: 18,4 ccm N; 765 mm; 22° C.

Für $C_8H_8O_3N_2$:

Ber.: N 15,56.

Gef.: N 15,67.

Wurde die beim Stehen des N-Aethoxalylacetylacetonamins mit Natronlauge erhaltene Lösung mit Essigsäure angesäuert und Kupferacetatlösung im Ueberschuß hinzugefügt, so trat sofort Trübung ein, und allmählich setzten sich ein bläulicher und ein grünlicher Niederschlag am Boden ab. Nach 24stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sein Aussehen ließ auf das Vorliegen eines Gemisches von Acetylacetonkupfer und oxalsaurem Kupfer schließen, was auch eintraf. Ein Teil des Gemisches wurde, wie bei der Darstellung des Acetylacetons[12] mit Schwefelsäure und Aether zerlegt. Der Rückstand der abgedunsteten Aether-

11. Michael J. pr. [2] 33, 458.

12. Claisen-Ehrhardt, B. 22, 1011.

schicht gab mit alkoholischem Eisenchlorid die für Acetylaceton charakteristische violette Färbung. Zum Nachweis der Oxalsäure wurde der ölige Rückstand der Aetherschicht mit wenig Wasser aufgenommen. Mit Essigsäure angesäuert, rief Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumoxalat hervor.

Eine Kupferbestimmung ergab:

0,1272 g Sbst.: 0,0567 g CuO.

Berechnet für Acetylacetonkupfer:

Cu 24,29.

Berechnet für Kupferoxalat:

Cu 41,93.

Berechnet für den Mittelwert von einem Gemisch der beiden:

Ber.: Cu 30,77.

Gef.: Cu 35,61.

Aus den Versuchen geht hervor, daß N-Aethoxalylacetylacetonamin mit Alkali in Acetylaceton und Oxalsäure gespalten wird, ohne daß sich N-Acetylacetonaminoxalsäure isolieren läßt.

N-Aethoxalylacetylacetonamin und Phenylhydrazin.

2 g des Oxalesterderivates wurden auf dem Wasserbad in Alkohol gelöst und mit 3 g Phenylhydrazin 1 Stunde erwärmt. Langsame Blaufärbung roten Lakmuspapiers ließ auf geringe Ammoniakentwicklung schließen. Ueber Nacht war ein weißlich-gelber, kristallinischer Körper ausgefallen, der aus Alkohol in Nadeln kristallisierte und

sich als das bekannte Phenylhydrazidoxalsäureamid[13] vom Schmelzpunkt 230° erwies. Die Mischprobe mit dargestelltem Amid ergab keine Depression.

Die Analysen ergaben:

0,0935 g Sbst.: 0,1842 g CO_2; 0,0452 g H_2O.

0,1062 g Sbst.: 22,2 ccm N; 749 mm; 21° C.

Für $C_8H_9O_2N_3$:

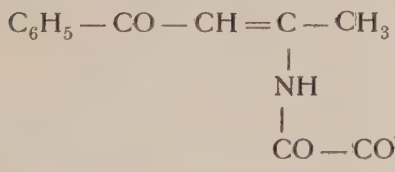
Ber.: C 53,60; H 5,07; N 23,47.

Gef.: C 53,73; H 5,41; N 23,47.

Das Amid wurde ebenfalls erhalten bei 24 stündigem Stehen des Aethoxalylderivates mit alkoholischem Phenylhydrazin der Kälte. In beiden Fällen war die Ausbeute sehr gering. Sie betrug für 2 g Oxalesterderivat 0,5 g Phenylhydrazidoxalsäureamid an Rohprodukt.

Benzoylacetonamin und Oxalesterchlorid.

N-Aethoxalylbenzoylacetonamin.



4 g Benzoylacetonamin[14] wurden fein gepulvert mit 4 g Pyridin in 100 ccm absolutem Aether gelöst. Nur ein kleiner Teil des Benzoylacetonamins ging hierbei in Lösung, während der Rest im Aether suspendiert blieb. Unter heftigem Schütteln und Eiskühlung wurden 3,2 g mit 20 ccm abso-

13. Thiele, A. 295, 168.

14. Beyer-Claisen, Ber. 28, 2180.

lutem Aether verdünntes Oxalesterchlorid zu der Aethersuspension getropft. Besonders ist bei dieser Reaktion auf starkes Turbinieren und sehr langsames Zutropfen des Säurechlorides zu achten. Ein braunes, dickflüssiges Oel, vermischt mit gelben Kristallen, schied sich während der Operation ab. Nach beendigter Zugabe des Chlorides wurde das Reaktionsgemisch im Chlorkalziumexsikkator verschlossen 3 Stunden unter häufigem Umrühren aufbewahrt. Das Oel war während dieser Zeit schmieriger und dunkler geworden. Auf Zugabe von Wasser blieb eine harzige Masse ungelöst, während der größere Teil des ausgeschiedenen Produktes in Lösung ging. Vor dem harzigen Bestandteil wurde abfiltriert. Die Aetherschicht des Filtrates hinterließ beim Verdunsten Sternchen von gelber Farbe und harzig-ölige Beimengungen, die stark nach Pyridin rochen. Zur Entfernung des letzteren wurde mit Wasser aufgenommen und mehrere Male nachgewaschen. Hierauf wurde die klebrige Masse in kaltem, absolutem Alkohol gelöst. Die Substanz, die sich bei dieser Operation nicht sofort löste, wurde abfiltriert und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Längeres Stehen mit absolutem Alkohol beeinträchtigt die Trennung des gebildeten Kondensationsproduktes vom Ausgangsmaterial. Das Filtrat wurde mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und schied, in Eis gekühlt, ein hellgelbes, flockiges Produkt ab. Dies wurde abgesaugt und zeigte mehrere Male aus Alkohol unter Wasserzugabe umkristallisiert den Schmelzpunkt 88—89°. Der harzige Bestandteil des Reaktionsgemisches, der auf Zugabe von Wasser ungelöst blieb, erwies sich als unverändertes Benzoylacetonamin, das beim Schütteln der har-

zigen Masse mit Alkohol in glänzenden Blättchen zum Vorschein kam. Bei dieser Kondensation ist besonders darauf zu achten, daß der Pyridinüberschuß möglichst gering ist und daß das Reaktionsgemisch nicht länger als die angegebene Zeit steht, da z. B. bei 24 stündigem Stehen das anwesende Pyridin das Gemisch völlig verschmiert hatte. Bei einem Versuch mit mehr Ausgangsmaterial, als vorher angegeben, wurde die Ausbeute ebenfalls wesentlich verschlechtert. Sie betrug an Rohprodukt 0,7 g, d. h. 6,2 %

Die Analysen ergaben:

0,1362 g Sbst.: 0,3202 g CO_2; 0,0712 g H_2O.
0,1144 g Sbst.: 5,4 ccm N; 761 mm; 21° C.

Für $C_{14}H_{15}O_4N$:
Ber.: C 64,34; H 5,79; N 5,37.
Gef.: C 64,12; H 5,85; N 5,39.

Das elfenbeinfarbene Produkt kristallisierte aus Alkohol in seidigen Nadeln und roch ein wenig nach Benzoylaceton. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Aceton, Petrolaether, Essigaether, Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser.

Da bei der Darstellung des N-Aethoxalylbenzoylacetonamins viel Ausgangsmaterial unverändert blieb, was möglicherweise daran lag, daß Benzoylacetonamin in Aether unvollständig gelöst war, wurde die gleiche Operation in Chloroformlösung vorgenommen, da das Amin sich leicht in Chloroform löst. Der Versuch ergab jedoch ein negatives Resultat.

N-Aethoxalylbenzoylacetonamin und Phenylhydrazin.

0,5 g Aethoxalylderivat wurden in wenig Alkohol gelöst, 1 Stunde auf dem Wasserbade mit ½ g Phenylhydrazin erwärmt. Beim Erkalten fiel ein gelbes Produkt aus, das aus Alkohol umkristallisiert bei 228—229° schmolz. Es erwies sich identisch mit Phenylhydrazidoxalsäureamid, eine Mischprobe mit dargestelltem Amid ergab keine Depression.

Benzoacetodinitril und Oxalesterchlorid.

C-Aethoxalylbenzoacetodinitril.

$$C_6H_5 - C\,.\,(NH_2) = C - C \equiv N$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CO\,.\,CO\,.\,C_2H_5.$$

10 g Benzoacetodinitril[15] wurden mit 10 g Pyridin in 100 ccm absolutem Aether gelöst und 10 g Oxalesterchlorid (1 Mol.) mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt, unter Eiskühlung unter starkem Turbinieren hinzugetropft. Eine gelbliche Substanz, umgeben von einem braunen schwerflüssigen Oel, scheidet sich aus. Nach beendigter Zugabe des Chlorides blieb das Reaktionsgemisch 1 Stunde gut verschlossen sich selbst überlassen, jedoch nicht länger, da sonst das Pyridin unter Dunkelfärbung Zersetzung hervorruft. Auf Zugabe von Wasser bleibt ein gelbes, kristallinisches Produkt ungelöst, während der größte Teil des anhaftenden braunen Oels in den Aether geht. Von dem Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser zur Entfernung

15. Holzwart, J. pr. [2] 39, 242.

des Pyridins und Aether zur Beseitigung der öligen Bestandteile ausgewaschen und aus heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert. Die Substanz, die in sechsseitigen, glänzenden Platten von gelblich-weißer Farbe kristallisierte, zeigte, über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt 165—167° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,5—5,5 g, d. h. ungefähr 20,6 bis 32,4 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1051 g Sbst.: 0,2454 g CO_2; 0,0470 g H_2O.

0,1210 g Sbst.: 12,1 ccm N; 751 mm; 19° C.

Für $C_{13}H_{12}O_3N_2$:

Ber.: C 63,90; H 4,96; N 11,48.

Gef.: C 63,68; H 5,00; N 11,37.

Das Aethoxalylderivat löst sich leicht in Natronlauge unter vorübergehender Violettfärbung der Substanz. Sie ist leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol, Holzgeist, Essigaether, Chloroform und Eisessig, worin sie sich mit gelber Farbe löst und vollkommen unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Petrolaether.

Die Aetherschicht des Reaktionsgemisches hinterließ beim Verdunsten ein braunes, stark nach Pyridin riechendes Oel, das nach 10tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure fast fest geworden war. Die harzige hellbraune Masse, die nach dieser Zeit nur noch schwach nach Pyridin roch, wurde kalt mit Alkohol behandelt. Eine feinpulverige gelbe Substanz blieb hierbei ungelöst, die mit viel Alkohol nachgewaschen wurde. Sie kristallisierte aus sehr viel Methylalkohol in stumpfen gelben Nadeln. Die Menge (0,02 g)

war aber so gering, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen werden mußte. Die intensiv gelbe Substanz begann bei 240° sich dunkel zu färben und zu verflüchtigen, und schmolz schließlich schwarz geworden bei 280° unter Aufschäumen. Das Produkt ist pyroelektrisch. Es ist mäßig löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigaether, Benzol, Alkohol, Methylalkohol und unlöslich in Wasser und Petrolaether.

Verseifung zur Säure.

C-Benzoacetodinitriloxalsäure.

$$C_6H_5C.(NH_2)=C-C\equiv N$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CO.COOH.$$

2,5 g C-Aethoxalylbenzoacetodinitril wurden mit 1 Mol. Normalnatronlauge (10,75 ccm) verseift. Im Verlauf von 20 Minuten war die Substanz unter häufigem Schütteln gelöst. Nun wurde abfiltriert, um von dem etwa ungelösten Aethoxalylderivat zu reinigen und unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Eine feine weiße Substanz fiel aus, die sich nach 4 Stunden quantitativ abgeschieden hatte. Von dem sehr feinen Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus sehr viel kochendem Alkohol kristallisierte die Substanz in glänzenden, viereckigen Blättchen von weiß-grünlicher Farbe, und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 272° unter Zersetzung (Braunfärbung und Verflüchtigung). Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,9 g, d. h. 95 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1115 g Sbst.: 0,2486 g CO_2; 0,0400 g H_2O.

0,1194 g Sbst.: 13,5 ccm N; 759 mm; 23° C.

Für $C_{11}H_8O_3N_2$:

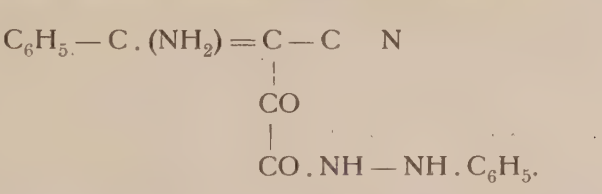
Ber.: C 61,09; H 3,73; N 12,97.

Gef.: C 60,81; H 4,01; N 12,75.

Die Substanz ist in kalter verdünnter Sodalösung leicht löslich. Von Eisessig und Aceton wird die Säure leicht gelöst, dagegen ist sie schwerer löslich in Alkohol und Methylalkohol und unlöslich in Wasser, Aether, Essigaether, Benzol, Petrolaether und Chloroform.

C-Benzoacetodinitriloxalsäure und Phenylhydrazin.

C-Benzoacetodinitriloxalsäurephenylhydrazid.



2 g C-Benzoacetodinitriloxalsäure wurden mit 3 g Phenylhydrazin und 100 ccm 50 %iger Essigsäure am Rückflußkühler gekocht. Es tritt Lösung der Säure ein, und nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung eines bräunlichen Niederschlages. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Das nun quantitativ abgeschiedene Produkt wird abfiltriert und mit Essigsäure und Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag besteht aus zwei Substanzen, aus einem gelbbraunen flockigen Produkt nud in ganz geringer Menge aus einem in 4 seitigen Blättchen von gelber Farbe kristallisierenden Körper. Der größte Teil

des Nebenproduktes wird schon beim Waschen mit Alkohol entfernt, der Rest bleibt beim Umkristallisieren in Alkohol gelöst. Das gelbe flockige Produkt kristallisierte aus viel kochendem Alkohol in winzigen, zu Klumpen verfilzten Nädelchen, die bei 279—280° unter Braunfärbung schmelzen. Die Ausbeute betrug 0,5 g, d. h. 13,2 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1100 g Sbst.: 0,2687 g CO_2; 0,0489 g H_2O.

0,0884 g Sbst.: 13,8 ccm; 760 mm; 22° C.

Für $C_{17}H_{14}O_2N_4$:

Ber.: C 66,63; H 4,61; N 18,30.

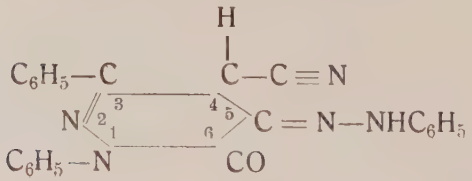
Gef.: C 66,62; H 4,97; N 18,07.

Die Substanz ist in kalter verdünnter Sodalösung und in Natronlauge unlöslich. In der Lösung des Produktes in konzentrierter Schwefelsäure ruft Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung hervor. Die Substanz ist mäßig löslich in Aceton und Holzgeist, schwer löslich in Eisessig und Alkohol und unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Petroläther, Essigaether und Chloroform.

Das in Alkohol und Essigsäure sehr leicht lösliche Nebenprodukt schmolz bei 130—134°. Die Menge war aber so gering, daß eine nähere Untersuchung nicht möglich war.

C-Aethoxalylbenzoacetodinitril und Phenylhydrazin.

1,3-Diphenyl-4 cyan (tetrahydropyridazinon) 5-phenylhydrazon.



2,5 g Aethoxalylbenzoacetodinitril wurden in wenig Essigsäure gelöst und mit 2,5 g Phenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung tief orangerot, und im Verlauf von 5 Minuten hatten sich lange, rosa gefärbte Nadeln ausgeschieden. Nach ungefähr 20 Minuten war ein dicker Brei dieser Nadeln entstanden, der nach dem Erkalten abfiltriert und mit Essigsäure nachgewaschen wurde. Das Rohprodukt kristallisierte aus wenig kochendem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln, die nach 3maligem Umkristallisieren farblos waren und den Schmelzpunkt 215—216° zeigten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,9 g, d. h. 97,5 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1105 g Sbst.: 0,2958 g CO_2; 0,0470 g H_2O.

0,1486 g Sbst.: 0,3937 g CO_2; 0,0632 g H_2O.

0,1061 g Sbst.: 17,4 ccm N; 756 mm; 22° C.

Für $C_{23}H_{17}ON_5$:

Ber.: C 72,79; H 4,52; N 18,47.

Gef.: C 73,01; H 4,76; N 18,50.

C 72,26; H 4,76.

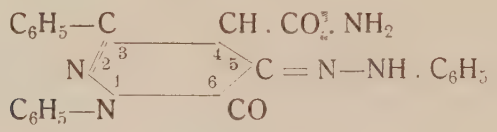
Das Produkt gab, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Eisenchlorid eine vorübergehende violette Färbung. Beim Stehen der Substanz mit Natronlauge in der Kälte trat unter teilweiser Auflösung tiefrote Färbung ein. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Holzgeist, Benzol und Essigaether und unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther.

Das gleiche Produkt entsteht beim Erhitzen von C-Aethoxalylbenzoacetodinitril auf dem Wasserbad mit al-

koholischem Phenylhydrazin. Die Ausbeute bei dieser Darstellung war aber bedeutend geringer und betrug nur ungefähr 60 % der Theorie.

Kochen des Pyridazinons mit Natronlauge.

1,3-Diphenyl-4-carbamino (tetrahydropyridazinon) 5-phenylhydrazon.



3,9 g des Tetrahydropyridazinons wurden 4 Stunden mit der 10fachen Menge Normalnatronlauge am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch färbte sich unter allmählicher Lösung kirschrot, das schließlich in gelb umschlug. Ammoniakentwicklung wurde bei dieser Operation nicht beobachtet. Die gelbe Lösung wurde heiß, von den wenigen ungelösten Partikelchen abfiltriert und mit Schwefelsäure angesäuert. Ein rosafarbenes, flockiges, voluminöses Produkt fiel aus, das sich nach 12stündigem Stehen quantitativ abgeschieden hatte. Die Substanz wurde abgesaugt, mit viel Wasser ausgewaschen und die Hauptmenge des Wassers durch Zusammenpressen auf der Nutsche entfernt. Nachdem die Substanz vollständig durch Abpressen auf Ton getrocknet war, wurde sie mit viel absolutem Alkohol gekocht. Von den geringen Mengen, die sich hierbei nicht lösten, wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierte das Reaktionsprodukt in stumpfen Nädelchen von weiß-grauer

Farbe, die unter Gelbfärbung bei 269° schmolzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,1 g, d. h. 54 % der Theorie.

Die Analysen ergaben:

0,1706 g Sbst.: 0,4330 g CO_2; 0,0740 g H_2O.

0,1319 g Sbst.: 20,2 ccm N; 758 mm; 22° C.

Für $C_{23}H_{19}O_2N_5$:

Ber.: C 69,49; H 4,82; N 17,64.

Gef.: C 69,22; H 4,85; N 17,67.

Die Substanz gibt in schwefelsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Sie ist unlöslich in kalter Sodalösung und leicht löslich in kalter Natronlauge. Das Produkt löst sich mäßig leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Essigaether und Aceton, es ist fast unlöslich in Petrolaether und ganz unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Aetoxalylbenzoacetodinitril, von Ernst von Meyer beschrieben, und Phenylhydrazin.

5 g Benzoacetodinitril wurden mit 5 g Oxalsäurediaethylester mittelst Kaliumaethylat kondensiert. Wie bei E. von Meyer[16] beschrieben, hinterließ die Aetherschicht nach Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure schöne Kristalle, die von ihm dort als C-Aethoxalylbenzoacetodinitril bezeichnet wurden. 3 g dieses bei 90° schmelzenden Produktes wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuß von Phenylhydrazin (5 g) eine halbe Stunde gekocht. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nädelchen ab; zur quantitativen Aus-

16. E. v. Meyer, J. pr. [2] 90, 19

scheidung blieb das Gemisch 24 Stunden stehen. Die abfiltrierte Masse wurde mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen. Aus Alkohol kristallisierte die Substanz in feinen, rechteckigen Platten von matter, gelber Farbe. Die Ausbeute betrug 1,9 g Rohprodukt, d. h. 38 % der Theorie. Die Substanz schmolz bei 128—129°.

Die Analysen ergaben:

0,1021 g Sbst.: 0,2865 g CO_2; 0,0515 g H_2O.

0,1018 g Sbst.: 16,4 ccm N; 751 mm; 21° C.

Für $C_{15}H_{13}N_3$:

Ber.: C 76,55; H 5,57; N 17,88.

Gef.: C 76,53; H 5,64; N 18,14.

Das Produkt erwies sich als identisch mit dem von Hantzsch[17] hergestellten Benzoylmethylcyanidphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 129,5°. Eine Mischprobe mit dem aus Benzoacetodinitril und essigsaurem Phenylhydrazin dargestellten Phenylhydrazon ergab keine Depression.

17. Hantzsch, J. pr. [2] 58, 137.

Herrn Dr. Erich Benary sage ich meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor des Instituts, Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geh.-Rat, Prof. Dr. Emil Fischer, der mich auf das liebenswürdigste unterstützte, besonders in der Zeit, in der Herr Dr. Benary zum Militärdienst einberufen war, meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Ich, Helene Soenderop, evangelischen Glaubens, Tochter des Geh. Oberjustizrats, Senatspräsidenten am Kammergericht, Hermann Soenderop, bin am 4. Juni 1893 zu Berlin geboren. Nachdem ich die 10jährige höhere Mädchenschule, zuletzt auf der Kgl. Augustaschule zu Berlin, absolviert hatte, wurde ich privatim für das Abiturium vorbereitet, und bestand die Maturitätsprüfung am Königstädtischen Realgymnasium zu Berlin im März 1912. Nach meiner im April desselben Jahres erfolgten Immatrikalation an der Kgl. Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin widmete ich mich in den beiden ersten Semestern dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften. Vom April 1913 an besuchte ich das Praktikum im I. Chemischen Institut der Universität, wo ich im März 1914 das praktische und in dem darauffolgenden Sommersemester die beiden mündlichen Verbandsexamina ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Professoren und Dozenten: E. Fischer, Gabriel, Diels, Nernst, Thoms, Eucken, Wichelhaus, Rubens, Lehmann-Filhes, Frobenius, Schur, Stumpf, Kuntze.

Allen diesen Herrn sage ich für die erhaltenen Belehrungen meinen ergebensten Dank.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im November 1914 begonnen und im November 1915 beendet.

Die Promotiosprüfung bestand ich am 13. Januar 1916.